

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-143897

(P2000-143897A)

(43) 公開日 平成12年5月26日 (2000. 5. 26)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 F 2 0 5
B 2 9 C 41/18		B 2 9 C 41/18	4 J 0 0 2
C 0 8 L 9/06		C 0 8 L 9/06	
23/04		23/04	
23/10		23/10	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-325364	(71) 出願人	000150512 株式会社仲田コーティング 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82番地
(22) 出願日	平成10年11月16日 (1998. 11. 16)	(71) 出願人	000003300 東ソー株式会社 山口県新南陽市開成町4560番地
		(72) 発明者	松野 竹己 神奈川県横浜市保土ヶ谷区東川島町82 株 株式会社仲田コーティング内
		(72) 発明者	不破 日出生 三重県四日市市羽津戊200- 9
		(74) 代理人	100085224 弁理士 白井 重隆

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物、該組成物パウダー、およびそれよりなる表皮材

(57) 【要約】

【課題】 取扱性、成形加工時の流動性、シボ転写性に優れる熱可塑性エラストマー組成物、熱可塑性エラストマー組成物パウダー、およびそれらよりなる機械特性、耐熱性、意匠性に優れる表皮材を提供する。

【解決手段】 (A) エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体、(B) エチレン系樹脂、(C) スチレン系熱可塑性エラストマーを含む熱可塑性エラストマー組成物であり、この組成物をパウダー化し、パウダースラッシュ成形に供して、表皮材に好適な成形品を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体 20～77 重量%、(B) エチレン系樹脂 15～77 重量%、(C) スチレン系熱可塑性エラストマー 3～40 重量%〔ただし、(A) + (B) + (C) = 100 重量%〕を主成分とする熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部に対し、(D) ポリプロピレン系樹脂 3～25 重量部を添加した熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 3】 (A) エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体が有機過酸化化物で架橋された架橋体であって、該架橋体のゲル分率が 50～98%である請求項 1 または 2 に記載の熱可塑性エラストマー組成物。

【請求項 4】 請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の熱可塑性エラストマー組成物よりなり、平均粒径 50～500 μm を有する熱可塑性エラストマー組成物パウダー。

【請求項 5】 請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなることを特徴とする表皮材。

【請求項 6】 請求項 4 に記載の熱可塑性エラストマー組成物パウダーをパウダースラッシュ成形に供することにより成形してなることを特徴とする表皮材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車内装部品の表皮材などの表皮材用の材料として優れた加工性、耐熱性を有する熱可塑性エラストマー組成物、該組成物パウダー、およびそれよりなる表皮材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、インストルメントパネルなどの自動車内装材は、主にポリオレフィン系樹脂発泡体層に、ポリ塩化ビニル樹脂シート、熱可塑性エラストマーシート、トリコットなどの布帛などの表皮材を積層あるいは一体成形し、さらに、該複合化表皮層に骨材を貼り合わせたものが使用されている。これらの表皮材のうちで、ポリ塩化ビニル樹脂は、従来、表面硬度や柔軟性に優れるため幅広く使用されている。しかし、ポリ塩化ビニル樹脂は、焼却するとダイオキシンなどの有害物質が発生するといわれており、環境汚染問題がある。そのため、近年、ポリ塩化ビニル樹脂の代替として、熱可塑性エラストマーのシート成形物の開発がなされて来た。同時に、ポリ塩化ビニル樹脂の表皮材成形に常用される、パウダーを該パウダーの熔融温度よりも高温に加熱された金型表面に付着熔融させて成形するパウダーシュラッシュ成形が可能で、かつ、リサイクルおよび焼却可能なポリオレフィン系樹脂パウダーの開発も進められて来た。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柔軟性、耐熱性、加工時の流動性、シボ模様転写性に優れる熱可塑性エラストマー組成物、該組成物パウダー、およびそれらからなる機械強度、耐熱性、意匠性に優れる表皮材を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、(A) エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体 20～77 重量%、

(B) エチレン系樹脂 15～77 重量%、(C) スチレン系熱可塑性エラストマー 3～40 重量%〔ただし、

(A) + (B) + (C) = 100 重量%〕を主成分とする熱可塑性エラストマー組成物に関する。また、本発明は、上記熱可塑性エラストマー組成物 100 重量部に対し、(D) ポリプロピレン系樹脂 3～25 重量部を添加した熱可塑性エラストマー組成物に関する。上記 (A)

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体は、有機過酸化化物で架橋された架橋体であって、該架橋体のゲル分率が 50～98%であるものが好ましい。さらに、本発明は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物よりなり、平均粒径 50～500 μm を有する熱可塑性エラストマー組成物パウダーに関する。さらに、本発明は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を成形してなることを特徴とする表皮材に関する。さらに、本発明は、上記熱可塑性エラストマー組成物パウダーをパウダースラッシュ成形に供することにより成形してなることを特徴とする表皮材に関する。

【0005】

【発明の実施の形態】本発明の熱可塑性エラストマー組成物に用いられる (A) エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体としては、例えば、エチレン・エチルアクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・メチルメタクリル酸共重合体、エチレン・n-ブチルアクリル酸共重合体、エチレン・酢酸ビニル共重合体などが挙げられ、これらは、単独もしくは二種以上混合して用いることができる。(A) 成分のうち、成形性、柔軟性に優れる熱可塑性エラストマー組成物が得られることから、エチレン・エチルアクリル酸共重合体 (EEA)、エチレン・酢酸ビニル共重合体 (EVA)、およびこれら共重合体の混合組成物が特に好ましい。

【0006】(A) 成分としては、成形加工性を維持し、耐熱性に優れるため、有機過酸化化物を用い架橋されたエチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および／またはエチレン・酢酸ビニル共重合体を使用するのが好ましい。この架橋体のゲル分率は、50～98%であることが好ましく、さらには、70～95%の範囲であることが好ましい。50%未満では、耐熱性に劣り、一

方、98%を超えると、熔融流動性が劣り、成形不良が生じる。ここで、ゲル分率は、例えば、架橋した(A)成分5mg(W1とする)を試料瓶に入れて、その中にキシレン50mlを加えアルミブロックバスを用いて120℃にて12時間抽出を行い、その後、ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し(W2とする)、次式に従い求めた値である。

$$\text{ゲル分率} = (W2/W1) \times 100$$

【0007】上記有機過酸化物は、(A)成分に架橋構造を導入させ、耐熱性を付与する目的で使用されるものである。架橋の際に用いる有機酸化物としては、一般的にジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイドなどに分類される化合物が挙げられる。上記有機酸化物は、単独、もしくは二種以上を混合しても良い。有機過酸化物の使用量は、通常、(A)成分100重量部に対し、0.1~7重量部、好ましくは、0.5~5重量部である。

【0008】また、本発明では、架橋を促進させる目的から、上記有機酸化物に架橋助剤として、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,2-ポリブタジエン、ジビニルベンゼンなどの多官能性モノマーを用いても良い。架橋助剤の使用量は、(A)成分100重量部に対し、通常、0.03~5重量部、好ましくは、0.05~4重量部である。

【0009】(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体に、架橋構造を導入するには、例えば、(A)成分と有機過酸化物と、さらに必要に応じて、架橋助剤とを、ドライブレンドしたのち、加圧ニーダーを用い、120~230℃で熔融混練するか、2軸押出機で連続的に熔融混練する方法などが挙げられる。

【0010】次に、本発明に用いられる(B)エチレン系樹脂としては、エチレン単独重合体、エチレン・ α -オレフィン共重合体が挙げられ、例えば、直鎖状低密度ポリエチレン(ULDPE、VLDPPE、LLDPE)、中密度ポリエチレン(MLDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)、低密度ポリエチレン(LDPE)などが挙げられ、これらを単独または二種以上を混合しても良い。

【0011】本発明に用いられる(B)エチレン系樹脂は、成形性の面から、JIS K7210-76、条件4、荷重2.16Kg、190℃で測定したメルトフローレート(MFR)が、3.5~500g/10分であることが好ましい。さらに好ましくは、JIS K6760-81に基づき、JIS K7112-80で測定した密度が0.865~0.945g/cm³、かつ、JIS K7210-76、条件4、荷重2.16Kg

g、190℃で測定したメルトフローレート(MFR)が10~500g/10分であることが好ましい。密度が0.865~0.945g/cm³の場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物が耐熱性に優れる。また、MFRが3.5g/10分以上である場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の成形流動性が良好であり、また、500g/10分以下である場合、充分な引張強度が得られる。

【0012】次に、本発明に用いられる(C)スチレン系熱可塑性エラストマーは、一般には、スチレン系ブロック共重合体および/またはスチレン系ランダム共重合体である。このうち、スチレン系ブロック共重合体としては、例えば、以下に示すハードセグメントおよびソフトセグメントよりなるブロック共重合体である。すなわち、分子末端の少なくとも1つの末端がスチレンまたはその誘導体の重合体ブロック部(ハードセグメント)からなり、該ハードセグメントに挟まれた中間部分は、該ハードセグメントに連続した部分がイソブレン重合体ブロック、ブタジエン重合体ブロックおよびイソブレン・ブタジエン共重合体部ブロックから選ばれる少なくとも一つの重合体ブロック部(ソフトセグメント)からなるブロック共重合体である。ここで、ソフトセグメントの不飽和結合は、耐候性、耐熱性を向上させるため、水素添加されたスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。また、スチレン系ランダム共重合体としては、スチレンとブタジエンないしはイソブレンのランダム共重合体の水素添加物である。

【0013】水素添加されたスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、商品名「クレイトン G」(シェルジャパン社製、SEBS)、商品名「タフテック H」(旭化成(株)製、SEBS)、商品名「セプトン」(クラレ(株)製、SEPS)、商品名「ハイブラー」(クラレ(株)製)、「ダイナロン」(ジェイエスアール(株)製、HSBR、SEBC)などが挙げられる。

【0014】本発明に用いられる(C)スチレン系熱可塑性エラストマーは、上記の水素添加されたスチレン系熱可塑性エラストマーを、単独、あるいは、組み合わせで使用することができる。さらに、熱可塑性エラストマーの耐熱性を損なわない範囲において、上記の水素添加されたスチレン系熱可塑性エラストマーに他のスチレン系熱可塑性エラストマーを組み合わせで使用することができる。

【0015】また、本発明に用いられる(C)スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、得られる熱可塑性エラストマー組成物が、よりシガ転写性および機械強度に優れることから、JIS K7210-76、条件4、荷重2.16Kg、温度230℃で測定したメルトフローレート(MFR)が1~150g/10分であることが好ましい。

【0016】次に、本発明の熱可塑性エラストマー組成

物には、耐熱性を上げるため、さらに、(D)ポリプロピレン系樹脂を添加することが好ましい。本発明に用いられる(D)ポリプロピレン系樹脂は、プロピレン含有量が90モル%以上の結晶性ポリプロピレン系重合体であり、特に耐熱性の優れた熱可塑性エラストマー組成物が得られることから、走査型示差熱量計による融点が145℃以上である結晶性ポリプロピレン樹脂が好ましい。また、本発明に用いられる(D)ポリプロピレン系樹脂としては、得られる熱可塑性エラストマー組成物がシボ転写性および機械強度に優れることから、JIS K7210-76、条件14、荷重2.16kg、温度230℃で測定したメルトフローレート(MFR)が20~100g/10分であることが好ましい。230℃のMFRが20g/10分未満であると、シボ転写性が劣り、一方、100g/10分を超えると、材料強度が低下する。

【0017】本発明の熱可塑性エラストマー組成物における(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体の配合量は、(A)~(C)成分中に、20~77重量%、好ましくは、25~75重量%である。(A)成分の配合量が20重量%未満では、耐熱性が劣り、一方、77重量%を超えると、溶解性が低下する。また、(B)エチレン系樹脂の配合量は、(A)~(C)成分中に、15~77重量%、好ましくは、20~75重量%である。

(B)の配合量が15重量%未満の場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の流動性が低下する。一方、77重量%を超える場合、得られる熱可塑性エラストマー組成物の機械物性が低下する。さらに、(C)スチレン系熱可塑性エラストマーの配合量は、熱可塑性エラストマー組成物の相溶性、柔軟性を向上させるため、(A)~(C)成分中に、3~40重量%、好ましくは、5~35重量%である。すなわち、(C)スチレン系熱可塑性エラストマーの配合量は、得られる熱可塑性エラストマー組成物の柔軟性の点より3重量%以上である。また、得られる熱可塑性エラストマー組成物の流動性より、40重量%以下である。

【0018】さらに、(D)ポリプロピレン系樹脂を添加する場合の配合量は、(A)~(C)成分の合計100重量部に対して、3~25重量部、好ましくは、5~20重量部である。すなわち、(D)ポリプロピレン系樹脂の配合量は、耐熱性の点より3重量部以上、柔軟性の点より25重量部以下であることが好ましい。

【0019】本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造する際の製造方法としては、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を製造することが可能であればいかなる方法を用いてもよい。例えば、(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体、(B)エチレン系樹脂、(C)スチレン系熱可塑性エラストマー、さらに必要に応じて、

(D)ポリプロピレン系樹脂を、ヘンシェルミキサー、タンブラー型ブレンダー、V型ブレンダーなどの混合機でドライブレンドしたのち、該混合物をバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、ミキサーなどの混練機に連続または非連続に供給し、加熱溶融混練する方法を挙げることができる。

【0020】また、(A)成分を予め架橋させる場合は、例えば、(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体と有機過酸化物をヘンシェルミキサー、タンブラー型ブレンダー、V型ブレンダーなどの混合機でドライブレンドしたのち、該混合物をバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、ミキサーなどの混練機に連続または非連続に供給し、加熱溶融混練し架橋されたペレットを得る。その後、架橋された(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体に、(B)エチレン系樹脂、(C)スチレン系熱可塑性エラストマー、さらに必要に応じて、

(D)ポリプロピレン系樹脂を、ヘンシェルミキサー、タンブラー型ブレンダー、V型ブレンダーなどの混合機でドライブレンドしたのち、該混合物をバンバリーミキサー、押出機、ニーダー、ミキサーなどの混練機に連続または非連続に供給し、加熱溶融混練する方法を挙げることができる。

【0021】また、二軸押出機の前部で、(A)エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体および/またはエチレン・酢酸ビニル共重合体と有機過酸化物を動的架橋し、サイドフィーダーを用いて他の樹脂を投入し、加熱溶融混練する方法を用いても良い。さらに、成形時に架橋マスターバッチで架橋させる方法、すなわち、

(A)~(C)成分、これらとさらに必要に応じて

(D)成分を加えた混合組成物パウダーに、予め(A)成分に架橋剤を添加したマスターバッチパウダーをブレンドして、成形時に架橋させる方法などが挙げられる。

【0022】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、平均粒径が50~500μmのパウダーとすることが好ましく、さらに好ましくは、60~450μmである。このようなパウダーは、上記で得られた組成物をターボミル、ピンミル、ハンマーミルなどの粉碎機を用いて微粉碎し得ることができる。このとき、通常では常温粉碎であるが、冷媒や冷却設備を使用して-60℃以下の温度に冷却して機械粉碎することができる。平均粒径50~500μmのパウダーとすることにより、パウダー流動性が良く、ピンホールが無く、表面の平滑な成形品が得られる。50μm未満では、パウダーの流動性が悪く、成形品の表面外観が劣り、一方、500μmを超えると、成形溶解性が劣り、ピンホールの発生が生じる。

【0023】次に、本発明の表皮材は、本発明の熱可塑性エラストマー組成物を、例えば、圧縮成形、ロール成形、押出成形、射出成形などの各種成形加工法に供する

か、上記組成物を粉砕して得られたパウダーを、パウダースラッシュ成形に供することにより得られる。そして、本発明の表皮材としては、優れた機械特性、耐熱性、シボ転写性の表皮材を得られることからパウダースラッシュ成形により得られたものであることが好ましい。

【0024】ここで、パウダースラッシュ成形とは、例えば、熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、一軸回転ハンドルの付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けたステンレス製角形容器に投入し、次いで、この容器の上部に、予め180～300℃、好ましくは、200～280℃に加熱した、所定形状の電鍍金型を取り付け、一軸回転ハンドルを回転させて、上記容器と電鍍金型を同時に左右に数回、回転を繰り返し、その後、電鍍金型を木ハンマーなどで数回たたき、過剰のパウダーを払い落とし、次いで、容器から電鍍金型を外し、250～450℃、好ましくは、300～430℃の加熱炉中で5～60秒、好ましくは、10～30秒、加熱熔融したのち、水冷し、金型より成形品を取り出す成形方法である。

【0025】本発明の熱可塑性エラストマー組成物、該組成物パウダー、およびそれらよりなる表皮材は、自動車内装材であるインストルメントパネル、天井、ドア、座席シート、ピラー、ステアリングホイール、取っ手など、家具、雑貨、家屋の内張りなどの表皮材として有用である。

【0026】

【実施例】以下、本発明について実施例により説明するが、これら実施例に限定されるものではない。実施例および比較例により得られた熱可塑性エラストマー組成物は、以下の方法により混練し、得られたペレットをパウダー化し、パウダースラッシュ成形性、成形シート物性*

$$\text{平均粒径} = (Y1 \times X1 + Y2 \times X2 + Y3 \times X3 + Y4 \times X4 + Y5 \times X5) / (Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5) \cdots (1)$$

ここで、X1～X5は、次のとおりである。

500μm (X1) ; タイラー標準32メッシュ

250μm (X2) ; タイラー標準60メッシュ

180μm (X3) ; タイラー標準80メッシュ

106μm (X4) ; タイラー標準150メッシュ

75μm (X5) ; タイラー標準200メッシュ

また、Y1～Y5は、それぞれ、X1～X5に対応する残存パウダー重量である。

【0029】パウダースラッシュ成形性

熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、一軸回転ハンドル10の付いた一軸回転パウダースラッシュ成形装置に取り付けた300mm×300mm、深さ200mmのステンレス製角形容器（以下「パウダー供給ボックス」という）20に2Kg投入した。次いで、このパウダー供給ボックス20の上部に、予め230℃に加熱した、アンダーカット部を有する階段形状のシボ付きニッ

* (耐熱試験) を評価した。また、エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体およびエチレン・酢酸ビニル共重合体の架橋されたゲル分は、他樹脂と混合する前に、そのゲル分率の測定を行った。

【0027】熱可塑性エラストマーの造粒

各成分を所定量添加してドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、DS3-7.5MH-E型）で混練し、ロールでシート化後、ペレット化を行った。

10 ゲル分率測定

架橋した樹脂（共重合体）5mg (W1とする) を試料瓶に入れて、その中にキシレン50mlを加えアルミブロックバスを用いて120℃にて12時間抽出を行い、その後、ステンレス金網でろ過して金網上の未溶解分を105℃にて5時間乾燥して秤量し (W2とする)、次式に従い求めた。

$$\text{ゲル分率} = (W2 / W1) \times 100$$

【0028】パウダー化

上記で得られたペレットをターボミル（ターボ工業社製、装置名：ターボミルT-400型）を用いて機械粉砕を行い、熱可塑性エラストマー組成物のパウダーを得た。このパウダーは、タイラー標準篩の32メッシュ篩を99重量%通過した。

パウダーの平均粒径

得られたパウダー100gを、以下に示す5つの呼び寸法 (X1～X5) のJIS Z8801の標準ふるい

（枠の径200mm、深さ45mm）を使用し、ハンマー付きふるい振とう機（飯田製作所製）で15分間、振とうしたのち、各ふるいに残存しているパウダーの重量 (Y1～Y5) を測定し、下記式 (1) より平均粒径を求めた。

ケル電鍍金型30をクランプで取り付け（図4参照）、回転軸11に軸支された一軸回転ハンドル10を回転させて、パウダー供給ボックス20とシボ付きニッケル電鍍金型30を同時に左右に各5回転ずつ回転を繰り返した。その後、シボ付きニッケル電鍍金型30を木ハンマーで2～3回たたき、過剰のパウダー40を払い落としした。パウダー供給ボックス20からシボ付きニッケル電鍍金型30を外し、300℃の加熱炉中で30秒間加熱熔融したのち、水冷し、金型より成形品50（図5参照）を取り出した。そして、脱離して得られた成形品の性状より、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性の評価を行った。パウダースラッシュ成形性の評価基準を、以下に示す。

○：成形品にピンホールがない。

△：成形品に多少ピンホールがある。

×：成形品にピンホールが目立つおよび内面の平滑不

良。

なお、図1はパウダー供給ボックスの平面図、図2はその側面図、図3はその正面図である。また、図4は、熱可塑性エラストマー組成物パウダーの入ったパウダー供給ボックスとスラッシュ成形用のシボ付きニッケル電鍍金型の断面構成図、図5はスラッシュ成形品の断面図である。

【0030】耐熱性試験

上記で得られた成形品から、50mm×50mm角のサンプルを取り出して、そのサンプルにガーゼを三層にし 10
40mmφ×500gの荷重を掛けたのち、115℃のオーブンに入れ、24時間放置後、サンプルを取り出し、サンプル表面の傷つき度合いの評価を行った。耐熱性の評価基準を以下に示す。

○：成形品表面にガーゼの痕がない。

△：成形品表面に多少ガーゼの痕が付く。

×：成形品表面にガーゼの痕がはっきりと付く。

【0031】柔軟性

上記で得られた成形品から、50mm×50mm角のサンプルを取り出して、そのサンプルを180度に折り曲 20
げ、成形品の折り曲げ部分の白化の有無を目視で観察した。柔軟性の評価基準を以下に示す。

○：成形品の折り曲げ部に白化痕無し。

×：成形品の折り曲げ部に白化痕有り。

【0032】使用した試料

(A) 成分；

A1；エチレン・エチルアクリル酸共重合体（EEA）

〔日本石油化学（株）製、商品名「ジェイレックスA6200」、190℃のMFR=22g/10分〕

A2；エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）〔東ソ 30
ー（株）製、商品名「ウルトラセン633」、190℃のMFR=20g/10分〕

(B) エチレン系樹脂

B；エチレン・1-ブテン共重合体〔東ソー（株）製、商品名「ニポロン-LM75」、密度0.920g/cm³、190℃のMFR=50g/10分〕

(C) スチレン系熱可塑性エラストマー

C；水素添加スチレン・ブタジエンブロック共重合体（SEBS）〔旭化成（株）製、商品名「タフテックH1031」、230℃のMFR=150g/10分〕 40

(D) ポリプロピレン系樹脂

D；結晶性ポリプロピレン〔チッソ（株）製、商品名「K7750」、230℃のMFR=50g/10分〕
有機過酸化物；日本油脂（株）製、商品名「パーヘキシ ン25B-40」

【0033】実施例1

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A1）65重量%、エチレン系樹脂（試料B）25重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）10重量%をドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製 50

作所製、装置名・DS3-7.5MHH-E.）で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。このペレットを、ターボ工業社製、装置名・ターボミルT-400型・粉碎機に液体窒素をペレットと同時に入れ冷凍粉碎を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。このパウダーの平均粒径は、170μmであった。また、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性については、ガーゼ痕が付き耐熱不足であった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0034】実施例2

エチレン・酢酸ビニル共重合体（試料A2）65重量%、エチレン系樹脂（試料B）25重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）10重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。このパウダーの平均粒径は、158μmであった。また、得られた熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、実施例1と同様の方法により評価しその結果を表1に示す。得られた該熱可塑性エラストマー組成物パウダーより得られたパウダースラッシュ成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性については、ガーゼ痕付き耐熱不足であった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0035】実施例3

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A1）100重量部に、有機過酸化物として、2,5-ジメチル-2,5-ジ（t-ブチルパーオキシ）ヘキシン-3〔日本油脂（株）製 商品名パーヘキシ ン25B-40〕3.5重量部を配合し、ドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、装置名・DS3-7.5MHH-E.）で混練し、ロールでシート化後、ペレット化して、予め架橋されたEEAを得た。この架橋されたEEAのゲル分率は、88%であった。この予め架橋されたEEA65重量%、エチレン系樹脂（試料B2）25重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）10重量%をドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、装置名・DS3-7.5MHH-E.）で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。そのペレットを、ターボ工業社製、装置名・ター

ボミルト-400型・粉碎機に液体窒素をペレットと同時に入れ冷凍粉碎を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。このパウダーの平均粒径は、 $167\mu\text{m}$ であった。また、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0036】実施例4

エチレン・酢酸ビニル共重合体（試料A2）100重量部に有機過酸化物として、2,5-ジメチル-2,5-ジ（ α -ブチルパーオキシ）ヘキシン-3（日本油脂株式会社製、商品名パーヘキシン25B-40）3.5重量部を配合し、ドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、装置名・DS3-7.5MH-E）で混練し、ロールでシート化後、ペレット化して、20
予め架橋されたEVAを得た。この架橋されたEVAのゲル分率は、89%であった。この予め架橋されたEVA65重量%、エチレン系樹脂（試料B）25重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）10重量%をドライブレンドしたのち、加圧ニーダー（森山製作所製、装置名・DS3-7.5MH-E）で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。そのペレットをターボ工業社製、装置名・ターボミルト-400型・粉碎機に液体窒素をペレットと同時に入れ冷凍粉碎を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。このパウダーの平均粒径は、 $172\mu\text{m}$ であった。また、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得られた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果を表1に示す。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0037】実施例5

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A1）28重量%、エチレン系樹脂（試料B）61重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）11重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物100重量部に対し、ポリプロピレン系樹脂（試料D）10重量部を配合した熱可塑性エラストマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このパウダーの平均粒径は、 $210\mu\text{m}$ であった。また、得られた熱可塑性エラストマー組

成物パウダーを実施例1と同様の方法により評価し、その結果を表1に示す。得られた熱可塑性エラストマー組成物は、常温粉碎性が良好であり、該熱可塑性エラストマー組成物パウダーより得られたパウダースラッシュ成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。また、耐熱性についても、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0038】比較例1

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A1）85重量%、エチレン系樹脂（試料B）10重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）5重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このパウダーの平均粒径は、 $203\mu\text{m}$ であった。得られた熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、実施例1と同様の方法により評価し、その結果を表1に示す。パウダースラッシュ成形品は、成形品重量240g、厚み1.0mmでピンホールと未溶解パウダーがあり、シボ模様がはっきりせず細部まで十分に再現されない製品であった。また、耐熱性については、ガーゼ痕が無く問題なかった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0039】比較例2

エチレン・酢酸ビニル共重合体（試料A2）15重量%、エチレン系樹脂（試料B）20重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）65重量%からなる熱可塑性エラストマー組成物を用いた以外は、実施例1と同様の方法により熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このパウダーの平均粒径は、 $215\mu\text{m}$ であった。また、得られた熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、実施例1と同様の方法により評価し、その結果を表1に示す。パウダースラッシュ成形品は、成形品重量240g、厚み1.0mmでピンホールと未溶解パウダーがあり、シボ模様がはっきりせず、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現されない製品であった。耐熱性についても、ガーゼ痕が付き耐熱不足であった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

【0040】比較例3

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A1）5重量%、エチレン系樹脂（試料B）90重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー（試料C）5重量%とした以外は、実施例1と同様の方法により熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このパウダーの平均粒径は、 $152\mu\text{m}$ であった。また、得られた熱可塑性エラストマー組成物パウダーを、実施例1と同様の方法に

より評価し、その結果を表1に示す。パウダースラッシュ成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールが無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。また、耐熱性については、ガーゼ痕が付き耐熱不足であった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象があり、柔軟性不足であった。

【0041】比較例4

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体（試料A 10重量%、およびエチレン系樹脂（試料B）50重量%を用いた以外は、実施例1と同様の方法により、熱可塑性エラストマー組成物パウダーを得た。このパウ*

*ダの平均粒径は、158 μ mであった。また、得られたパウダーを、実施例1と同様の方法により評価した。その結果を表1に示す。パウダースラッシュ成形品は、成形品重量が262g、厚み1.1mmのピンホールが無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52（図5参照）まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。しかし、耐熱性については、ガーゼ痕が付き耐熱不足であった。また、柔軟性についても、折り曲げ部に白化痕があり、柔軟性に不足していた。

【0042】

【表1】

	実施例				
	1	2	3	4	5
配合処方（重量%）					
（A）成分；試料A 1	65	-	65	-	28
試料A 2	-	65	-	65	-
（B）成分；試料B	25	25	25	25	61
（C）成分；試料C	10	10	10	10	11
（D）成分；試料D	-	-	-	-	10
有機過酸化物	-	-	有り	有り	-
（A）のゲル分率（重量%）	-	-	88	89	-
評価結果					
パウダー平均粒径（ μ m）	170	158	167	172	210
パウダー成形性；					
定常部	○	○	○	○	○
アンダーカット部	○	○	○	○	○
耐熱性；	×	×	○	○	○
（115℃×40mm ϕ ×500g）					
柔軟性；	○	○	○	○	○

【0043】

【表2】

15	16			
	比較例			
	1	2	3	4
<u>配合処方 (重量%)</u>				
(A) 成分; 試料A 1	85	-	5	50
試料A 2	-	15	-	-
(B) 成分; 試料B	10	20	90	50
(C) 成分; 試料C	5	65	5	-
(D) 成分; 試料D	-	-	-	-
有機過酸化物	-	-	-	-
(A) のゲル分率 (重量%)	-	-	-	-
<u>評価結果</u>				
パウダー平均粒径 (μm)	203	215	152	158
パウダー成形性;				
定常部	×	×	○	○
アンダーカット部	×	×	○	○
耐熱性;	×	×	×	×
(115°C×40mmφ×500g)				
柔軟性;	○	○	×	×

【0044】

【発明の効果】本発明の熱可塑性エラストマー組成物は、耐熱性、流動性に優れ、該熱可塑性エラストマー組成物より得られたパウダーは、スラッシュ成形を行った際の表皮材成形時にシボ模様転写性に優れ、複雑な形状（窪み、アンダーカットなど）を有する物においても、偏肉、ピンホールなどが生じなく成形性に優れるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例および比較例で用いたパウダー供給ボックスの平面図である。

【図2】実施例および比較例で用いたパウダー供給ボックスの側面図である。

【図3】実施例および比較例で用いたパウダー供給ボックスの正面図である。

【図4】アンダーカット部のピンホールの発生を評価す

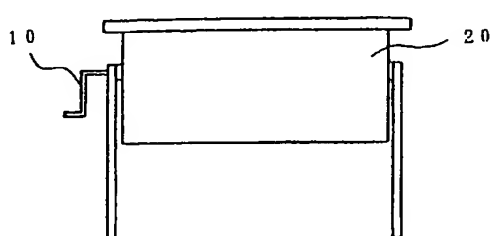
る実施例および比較例で用いた、熱可塑性エラストマー組成物パウダーの入ったパウダー供給ボックスとパウダースラッシュ成形用のシボ付きニッケル電鍍金型の断面構成図である。

【図5】アンダーカット部のピンホールの発生を評価する実施例および比較例で用いたパウダースラッシュ成形品の断面図である。

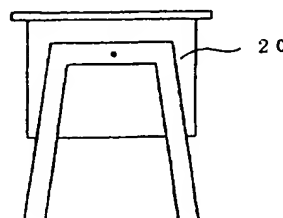
【符号の説明】

- 10 一軸回転ハンドル
- 11 回転軸
- 20 パウダー供給ボックス
- 30 シボ付きニッケル電鍍金型
- 40 熱可塑性エラストマー組成物パウダー
- 50 パウダースラッシュ成形品
- 51 パウダースラッシュ成形品の定常部
- 52 パウダースラッシュ成形品のアンダーカット部

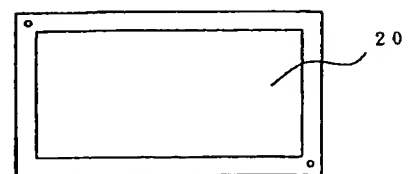
【図1】



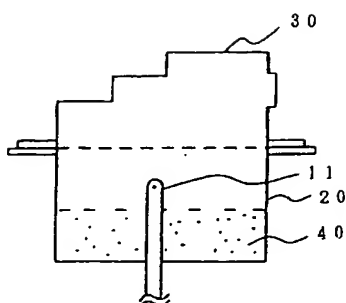
【図2】



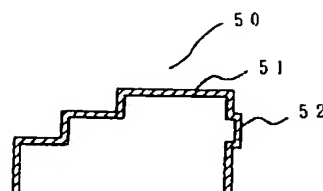
【図3】



【図4】



【図5】



【手続補正書】

【提出日】平成11年2月4日(1999.2.4)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】従来、インストルメントパネルなどの自動車内装材は、主にポリオレフィン系樹脂発泡体層に、ポリ塩化ビニル樹脂シート、熱可塑性エラストマーシート、トリコットなどの布帛などの表皮材を積層あるいは一体成形し、さらに、該複合化表皮層に骨材を貼り合わせたものが使用されている。これらの表皮材のうちで、ポリ塩化ビニル樹脂は、従来、表面硬度や柔軟性に優れるため幅広く使用されている。しかし、ポリ塩化ビニル樹脂は、焼却するとダイオキシンなどの有害物質が発生するといわれており、環境汚染問題がある。そのため、近年、ポリ塩化ビニル樹脂の代替として、熱可塑性エラストマーのシート成形物の開発がなされて来た。同時に、ポリ塩化ビニル樹脂の表皮材成形に常用される、パウダーを該パウダーの熔融温度よりも高温に加熱された金型表面に付着溶融させて成形するパウダースラッシュ成形が可能で、かつ、リサイクルおよび焼却可能なポリオレフィン系樹脂パウダーの開発も進められて来た。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】上記有機過酸化物は、(A)成分に架橋構造を導入させ、耐熱性を付与する目的で使用されるものである。架橋の際に用いる有機過酸化物としては、一般的にジアシルパーオキサイド、パーオキシケタール、パーオキシエステル、ジアルキルパーオキサイド、ハイドロパーオキサイドなどに分類される化合物が挙げられ

る。上記有機過酸化物は、単独、もしくは二種以上を混合しても良い。有機過酸化物の使用量は、通常、(A)成分100重量部に対し、0.1~7重量部、好ましくは、0.5~5重量部である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】また、本発明では、架橋を促進させる目的から、上記有機過酸化物に架橋助剤として、例えば、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,2-ポリブタジエン、ジビニルベンゼンなどの多官能性モノマーを用いても良い。架橋助剤の使用量は、(A)成分100重量部に対し、通常、0.03~5重量部、好ましくは、0.05~4重量部である。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】実施例1

エチレン・不飽和カルボン酸エステル共重合体(試料A)65重量%、エチレン系樹脂(試料B)25重量%、スチレン系熱可塑性エラストマー(試料C)10重量%をドライブレンドしたのち、加圧ニーダー(森山製作所製、装置名・DS3-7.5MH-E型)で混練し、ロールでシート化後、ペレットを得た。このペレットを、ターボ工業(株)製、装置名・ターボミルT-400型・粉砕機に液体窒素をペレットと同時に投入冷凍粉砕を行った。このものは、32メッシュ篩いを100重量%通過した。このパウダーの平均粒径は、170 μ mであった。また、熱可塑性エラストマー組成物パウダーのパウダースラッシュ成形性を評価したところ、得ら

れた成形品は、成形品重量は260g、厚み1.1mmのピンホールの無いシボ模様がはっきりし、定常部51およびアンダーカット部52(図5参照)まで十分に再現された肉厚の均一性に優れた製品であった。その結果

を表1に示す。また、耐熱性については、ガーゼ痕が付き耐熱不足であった。さらに、柔軟性の評価では、折り曲げ部に白化現象が無く、良好であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	ターマコード(参考)
C O 8 L 53/02		C O 8 L 53/02	
F ターム(参考)	4F205 AA04E AA11 AA13 AA18E AA21E AA45B AB19 AC04 AE10 AH26 GA13 GB01 GC04 GE03 GE24 GF01 GF02 GF47 GN01 GN13 4J002 BB03X BB05X BB06W BB07W BB08W BB09W BB124 BC053 BP013 GN00 HA09		

[Claims]

[Claim 1] Thermoplastic elastomer compositions containing, as main components, 20 to 77 weight percent of ethylene-unsaturated carboxylate ester copolymer and/or ethylene-vinyl acetate copolymer (A), 15 to 77 weight percent of ethylene-series resin (B), and three to 40 weight percent of styrene-series thermoplastic elastomer (C) [herein, (A) + (B) + (C) = 100 weight percent].

[Claim 2] Thermoplastic elastomer compositions where three to 25 weight parts of polypropylene-series resin (D) are added to 100 weight parts of the thermoplastic elastomer compositions as described in claim 1.

[Claim 3] The compositions as described in claims 1 or 2 wherein ethylene-unsaturated carboxylate ester copolymer and/or ethylene-vinyl acetate copolymer (A) is a copolymer crosslinked by an organic peroxide and a gel ratio of the crosslinked copolymer is from 50 to 98 percent.

[Claim 4] Thermoplastic elastomer composition powders having average particle sizes of 50 to 500 μm which are prepared from the thermoplastic elastomer compositions as described in any one of claims 1 to 3.

[Claim 5] Skin materials prepared by molding the

thermoplastic elastomer compositions as described in any one of claims 1 to 3.

[Claim 6] Skin materials prepared by powder slush molding of the thermoplastic elastomer composition powders as described in claim 4.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The present invention relates to thermoplastic elastomer compositions containing, as main components, 20 to 77 weight percent of ethylene-unsaturated carboxylate ester copolymer and/or ethylene-vinyl acetate copolymer (A), 15 to 77 weight percent of ethylene-series resin (B), and three to 40 weight percent of styrene-series thermoplastic elastomer (C) [herein, $(A) + (B) + (C) = 100$ weight percent]. Furthermore, the invention relates to thermoplastic elastomer compositions where three to 25 weight parts of polypropylene-series resin (D) is added to 100 weight parts of the thermoplastic elastomer compositions as described above. Ethylene-unsaturated carboxylate ester copolymer and/or ethylene-vinyl acetate copolymer (A) is a copolymer crosslinked by an organic peroxide and the gel ratio of the crosslinked copolymer is from 50 to 98 percent. Furthermore, the invention relates to thermoplastic elastomer composition powders having average particle sizes of 50 to 500 μm which are prepared from

the thermoplastic elastomer compositions of the invention. Furthermore, the invention relates to skin materials prepared by molding of the thermoplastic elastomer compositions of the invention. Furthermore, the invention relates to skin materials prepared by powder slush molding from the thermoplastic elastomer composition powders as described above.

[0025] The thermoplastic elastomer compositions, the powders thereof, and the skin materials prepared therefrom of the invention are useful as skin materials for instrument panel, ceiling, door, seat, pillar-post, steering wheel, and handle of interior automotive trims, and for lining of furniture, miscellaneous goods, houses, and the like.